

# 果绿废水预处理试验研究

论文作者：颜智勇 杨仁斌 方至 胡勇有 摘要：果绿是一种易溶于水的暗绿色粉末染料[1]，广泛应用于食品染色，主要成分为酸性艳绿SF。果绿结构式中含有在水中不易生物降解比较稳定的苯环结构；另外，它还含有碳氮双键的发色基团，使得废水色度很高。由于这种废水色度高、浓度高、废水的 $m(\text{BOD}_5) / m(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 很小，生物难降解，因此是目前较难处理的废水之一。许多学者对Fenton试剂氧化有机物的机理以及它在低浓度有机废水处理方面的应用开展了卓有成效的工作[2-6]。但在高浓度、高色度、难生物降解的染料废水方面研究较少。本文研究了Fenton试剂处理高浓度、高色度、难生物降解的果绿染料废水，以提高其可生化性，为该废水的后续处理创造条件，最终为含有苯环结构的有机物废水的综合治理提供参考和理论依据，减少环境污染。

关键词：果绿 染料废水 Fenton试剂 Tests of Pretreatment of Wastewater from A Fruit Green Dyestuff Production Abstract: The  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  in the wastewater from a dyestuff production was 3500mg/L, with  $m(\text{BOD}_5) / m(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 0.036$ . Orthogonal experiment was carried out to determine the optimum conditions for the pretreatment of the said wastewater by Fenton reagent method. The results showed: when the initial pH value of the wastewater = 5.0, the fed amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was 0.16mol/L and that of  $\text{Fe}^{2+}$  was 4mmol/L, and the reaction time was 90 min, the  $m(\text{BOD}_5) / m(\text{COD}_{\text{Cr}})$  increased from 0.036 to 0.3 or even higher and the biological treatability of the wastewater was obviously improved. Key words

: wastewater from dyestuff production; wastewater treatment; oxidation 果绿是一种易溶于水的暗绿色粉末染料[1]，广泛应用于食品染色，主要成分为酸性艳绿SF。化学结构如图1所示。果绿结构式中含有在水中不易生物降解比较稳定的苯环结构；另外，它还含有碳氮双键的发色基团，使得废水色度很高。由于这种废水色度高、浓度高、废

水的 $m(\text{BOD}_5)/m(\text{COD}_{\text{Cr}})$  很小，生物难降解，因此是目前较难处理的废水之一。许多学者对Fenton试剂氧化有机物的机理以及它在低浓度有机废水处理方面的应用开展了卓有成效的工作[2-6]。但在高浓度、高色度、难生物降解的染料废水方面研究较少。本文研究了Fenton试剂处理高浓度、高色度、难生物降解的果绿染料废水，以提高其可生化性，为该废水的后续处理创造条件，最终为含有苯环结构的有机物废水的综合治理提供参考和理论依据，减少环境污染。

1 材料与amp;方法 1.1 材料果绿废水采用湖南某食品公司煎豆废水，其水质情况见表1。表1 废水（果绿）的性质

| 颜色 | pH值 | $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\rho(\text{BOD}_5)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 色度/倍  |
|----|-----|--|--|-------|
| 深绿 | 7.6 | 3500   | 125  | 10000 |

1.2 试验方法在300mL锥形瓶中加入果绿废水50mL，先用NaOH或H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节溶液的pH值，然后加入一定量的浓度为1mol/L的FeSO<sub>4</sub>溶液，用玻璃棒搅拌均匀后，再加入一定量化学纯H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（28%），放在磁力搅拌器上慢速搅拌，反应一定的时间后，取样检测废水的COD<sub>Cr</sub>和BOD<sub>5</sub>，以便分析 $m(\text{BOD}_5)/m(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 的变化情况。

2 结果与amp;讨论 2.1 反应条件的正交试验 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在碱性条件下不稳定，容易分解，而在酸性条件下是稳定的，几乎不分解。但当有Fe<sup>2+</sup>存在时，则发生以下化学反应[7]：Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→Fe<sup>3+</sup>+OH<sup>-</sup>+HO·

（1）反应所产生的HO·自由基具有极强的氧化性，它是氧化有机物的有效基团，可对果绿中的碳氮。碳碳双键进行加成，促使双键，改变其分子结构，从而降低色度和改善废水的生物降解性能。由（1）式可知，[Fe<sup>2+</sup>]，[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]和[OH<sup>-</sup>]决定了HO·的产量，从而决定了与有机物反应的程度。本研究采用正交试验对影响Fenton试剂氧化能力的因素进行分析，来确定适宜的试验条件。正交试验因素如表2所示，试验结果如表3。

表2 正交试验设计

| 水样/50mL | $c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c(\text{Fe}^{2+})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ | pH值 | 反应时间/min | A   | B    | C | D   |    |     |      |    |     |    |     |      |    |     |     |
|---------|--|---|-----|----------|-----|------|---|-----|----|-----|------|----|-----|----|-----|------|----|-----|-----|
| 水平1     | 0.08   | 4   | 2.0 | 30       | 水平2 | 0.16 | 8 | 3.0 | 60 | 水平3 | 0.24 | 12 | 5.0 | 90 | 水平4 | 0.32 | 16 | 7.0 | 120 |

表3 正交试验结果

| 试验序号 | $c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c(\text{Fe}^{2+})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ | pH值 | 反应时间/min | $m(\text{COD}_{\text{Cr}})/m(\text{BOD}_5)$ | A | B    | C | D   |    |       |   |      |    |     |    |       |   |      |   |
|------|--|---|-----|----------|---|---|------|---|-----|----|-------|---|------|----|-----|----|-------|---|------|---|
| 1    | 0.08   | 4   | 2.0 | 30       | 0.210                                       | 2 | 0.08 | 8 | 3.0 | 60 | 0.262 | 3 | 0.08 | 12 | 5.0 | 90 | 0.256 | 4 | 0.08 | 1 |

2.0 30 0.210 2 0.08 8 3.0 60 0.262 3 0.08 12 5.0 90 0.256 4 0.08 1

6 7.0 120 0.206 5 0.16 4 2.0 30 0.349 6 0.16 8 3.0 60 0.404 7 0.16  
12 5.0 90 0.353 8 0.16 16 7.0 120 0.419 9 0.24 4 2.0 30 0.420 10 0.  
24 8 3.0 60 0.570 11 0.24 12 5.0 90 0.479 12 0.24 16 7.0 120 0.505  
13 0.32 4 2.0 30 0.630 14 0.32 8 3.0 60 0.620 15 0.32 12 5.0 90 0.5  
81 16 0.32 16 7.0 120 0.569 I j 0.241 0.409 0.423 0.430 II j 0.381  
0.464 0.424 0.445 III j 0.494 0.417 0.429 0.436 IV j 0.600 0.424 0.4  
40 0.403 R j 0.359 0.055 0.017 0.042 由表3可以看出，因素对可生化  
性的影响大小的主次关系为： $A > B > D > C$ ；即 $H_2O_2$ 的投加量是主要  
因素，其次是 $Fe^{2+}$ 的投加量，再次是时间，而在酸性条件下pH值的影  
响较小。由于废水的 $m(BOD_5)/m(COD_{cr})$ 在0.3到0.45有较好的  
可生化性，考虑到废水处理的经济性，可以初步确定试验操作条件是：  
 $H_2O_2$ 的投加量为0.16mol/L， $Fe^{2+}$ 的投加量为8mmol/L，反应时间为  
60min，pH值为3.0。

### 2.2 单因素优化试验

为了进一步优化试验条件，根据以上确定的条件，取与上面相同的废水进行单因素试验。

#### 2.2.1 $H_2O_2$ 投加量对废水可生化性的影响

采用Fenton试剂处理果绿废水的有效性和经济性，主要取决于 $H_2O_2$ 的投加量。为确定适宜的 $H_2O_2$ 投量，设置氧化剂投量为0.08，0.16，0.24，0.32，0.40mol/L进行试验。 $Fe^{2+}$ 的投量为8mmol/L，pH值为5.0，反应时间为60min。从图2可以看出，在本试验中废水的可生化性随着几对。投量的增加而明显地改善。但从成本考虑，0.16mmol/L的投加量就可以满足后续生物处理的要求，当 $H_2O_2$ 超过0.32mol/L时， $m(BOD_5)/m(COD_{cr})$ 值反而减小。这主要是因为是在消解的过程中 $K_2Cr_2O_7$ 氧化了没有反应完的 $H_2O_2$ 的缘故，使得 $COD_{cr}$ 值增大。

#### 2.2.2 $Fe^{2+}$ 投量对废水可生化性的影响

$Fe^{2+}$ 在Fenton试剂对有机物的作用过程中起催化作用[1,2,7,8]。在没有 $Fe^{2+}$ 时， $H_2O_2$ 难以分解产生 $HO\cdot$ ，当 $Fe^{2+}$ 的浓度很低时，则产生的自由基 $HO\cdot$ 很少，致使氧化有机物的反应速度很慢。从图3可知， $Fe^{2+}$ 投量在8—16mmol/L的情况下， $m(BOD_5)/m(COD_{cr})$ 值最大，说明废水的可生化性在此阶段是最好的，超过16mmol/L， $m(BOD_5)/m(COD_{cr})$ 值有减小的趋势，可能是过多的 $Fe^{2+}$ 与 $HO\cdot$ 发生了如下

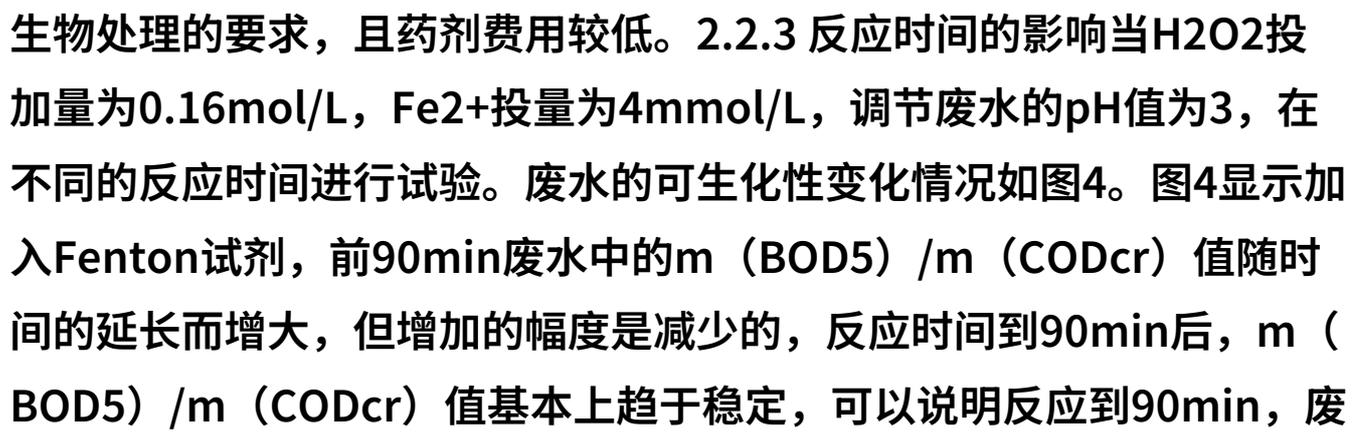
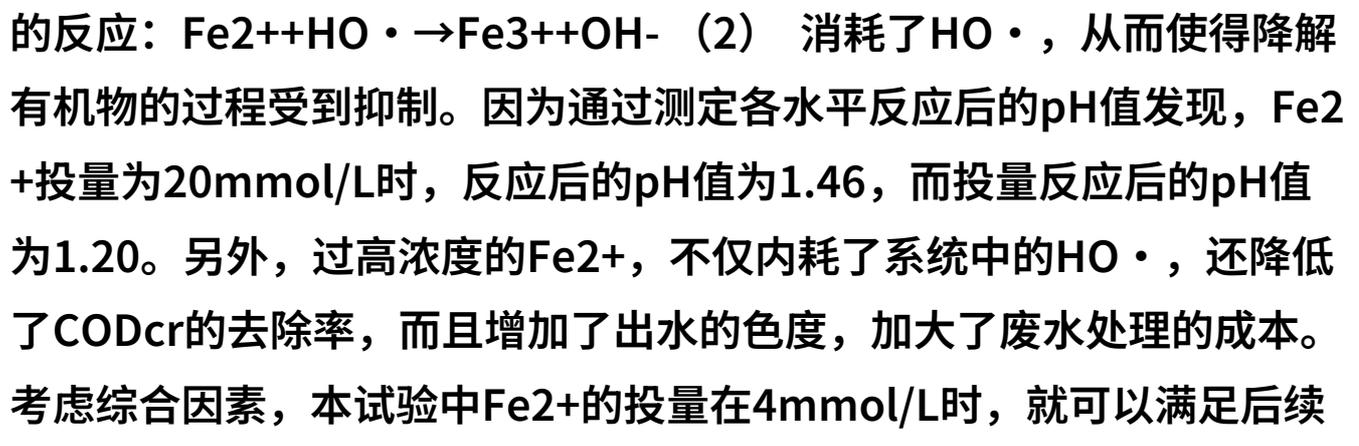
的反应： $\text{Fe}^{2+} + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$  (2) 消耗了 $\text{HO} \cdot$ ，从而使得降解有机物的过程受到抑制。因为通过测定各水平反应后的pH值发现， $\text{Fe}^{2+}$ 投量为20mmol/L时，反应后的pH值为1.46，而投量反应后的pH值为1.20。另外，过高浓度的 $\text{Fe}^{2+}$ ，不仅内耗了系统中的 $\text{HO} \cdot$ ，还降低了COD<sub>Cr</sub>的去除率，而且增加了出水的色度，加大了废水处理的成本。考虑综合因素，本试验中 $\text{Fe}^{2+}$ 的投量在4mmol/L时，就可以满足后续生物处理的要求，且药剂费用较低。

### 2.2.3 反应时间的影响

当 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量为0.16mol/L， $\text{Fe}^{2+}$ 投量为4mmol/L，调节废水的pH值为3，在不同的反应时间进行试验。废水的可生化性变化情况如图4。图4显示加入Fenton试剂，前90min废水中的 $m(\text{BOD}_5)/m(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 值随着时间的延长而增大，但增加的幅度是减少的，反应时间到90min后， $m(\text{BOD}_5)/m(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 值基本上趋于稳定，可以说明反应到90min，废水中 $\text{HO} \cdot$ 的浓度已很低，从而氧化有机物的速度很慢。从废水的可生化性来看，反应时间在90min时，就可以满足后续生物处理的要求。

### 2.2.4 溶液初始pH值的影响

当 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量为0.16mol/L， $\text{Fe}^{2+}$ 投量为4mmol/L，反应90min时，废水的可生化性随初始pH值的变化情况如图5。Fenton试剂在不同的pH值下处理废水，由图5可以看出， $m(\text{BOD}_5)/m(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 值在pH值为5.0处最大，而废水呈碱性时， $m(\text{BOD}_5)/m(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 值有下降的趋势，这是因为Fenton试剂中的 $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ 在碱性条件下呈 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的胶态物质，从而抑制了 $\text{HO} \cdot$ 的生成，系统的氧化能力明显下降，生成的可生物降解的物质减少，导致了废水的可生化性降低。



[下载本文pdf文件](/pdf/75112-果绿废水预处理试验研究.pdf)